



TITLE:

"Aerosol" : 煙の安定度並に製法に就て

AUTHOR(S):

小野, 宗三郎

---

CITATION:

小野, 宗三郎. "Aerosol" : 煙の安定度並に製法に就て. 物理化學の進歩 1935, 9(1-6): 21-32

ISSUE DATE:

1935

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/46029>

RIGHT:

## “Aerosol”

### 一煙の安定度並に製法に就て一

小野 宗三 郎

#### 緒 言

“Aerosol”とは、分散粒子が液体又は固体であり、分散媒が氣體(真空も入れる)である様な膠質系の一種である。之は W. E. Gibbs<sup>1)</sup> に依つて命名されたものであつて、天然に存在する雲、霧、露、水煙又は蒸發、燃燒及び其他の化學反應に依つて生成する煙塵、更に又機械的粉碎或は爆發に依つて發生する塵煙等は皆此 “aerosol” であつて吾人に親しみ深いものである。其にも關らず此 aerosol の研究は、其再生の困難な事、不安定な爲取扱ひの不便な事等の爲にか定量的な研究が非常に少いのは甚だ遺憾である。僅に最近 Whytlaw-Gray<sup>2)</sup> 等に依つて此方面の處女地が開拓されて興味ある結果も出て居る。彼等に依れば aerosol を三分して、分散粒子が其蒸氣壓が比較的大きい液体であるものは雲 (cloud) と呼び、比較的形が大きくて重力に依つて加速度的に落下する様なものは塵 (dust) と名付けて、此等二つを除いた aerosol の残り全部を煙 (smoke) として總稱して居る。即ち煙とは、非常に蒸氣壓の少ない液体又は固体粒子で形も比較的小さい様な(半径が  $10^{-5}$  cm 程度)系を言ふのであつて、彼等の研究も専ら此煙に就てゝあつて “Smoke” と言ふ本<sup>3)</sup> にまとめられて居る。蓋し此煙も他の分散系の研究方法と同じく分散粒子個々に就て其性質、組成、及種々の外力に依る運動の様態等を明かにせんとする方向と、系全體としての安定度とか光學的性質とかを目標とする方向とに分けられ夫々結果も出て居るが、小生は此處では後者の方向の煙の安定度に関する事に主眼を置いて、必要に應じて前者の結果を引用して、此方面の研究の成果を重に彼等の研究を本にして御紹介しやうと思ふ。

其處で先づ第一に煙の製法を記し、次に安定度の見地から水膠質と煙とを比較して後、煙の凝固の理論的並に實驗的研究の概略を述べやう。煙の媒質は特に斷りの無い限り空氣である。

#### I 煙 の 製 法

今煙製造の概念を得て頂く爲めに、製法のほんの筋書きを以下に列挙すれば、

##### (A) 分 散 法

###### (1) 火 花 法

氣流中で金屬電極間に火花を飛ばして造られる。<sup>4), 5)</sup> 此時火花の部分を扇風機で攪拌すると均一なものが得られる。粒子の成分は普通金屬の酸化物であるが、白金、金、及銀等は金屬共儘らしい。

###### (2) 熱 分 解 法

碳酸鹽又は炭酸鹽を熱して金屬酸化物<sup>6)</sup>を造る(恐らくは塵煙)

###### (3) 機械的並に爆發的分割法

各種の分割機に依つて煙とすべき物質を碎くと普通半径が  $10^{-1}$  cm 以下には成らぬ。爆發に依つて生ずる煙はもつと分散度の高いものがある。

###### (4) Sekera<sup>7)</sup> が始めてやつた様に $CS_2$ に S を溶かしたのを窒素氣中でスルホン化ナフ

## 22 (紹介)

## (小野) Aerosol

タレン酸で分解して一旦 S に  $\text{CS}_2$  の付いた雲を造り後  $\text{CS}_2$  を蒸発して S の煙が造れる。

## (B) 凝 結 法

## (1) 蒸 發 法 (表面凝結)

沸騰點の比較的高い有機物例へばステアリン酸、樹脂等或は  $\text{NH}_4\text{Cl}$  等を氣流中で熱して蒸發續いて凝結に依つて造られる<sup>5)</sup>。之には一定量の試料を boat に取り、其を加熱圓筒に入れて空氣を通し、出て来る濃度の高い煙を大きい器の中へ煽風機で分散さすと非常に均一な而も再生出来る煙<sup>6)</sup>が得られる。 $\text{As}_2\text{O}_3$ <sup>9)</sup>  $\text{HgCl}_2$  等々も此方法で煙が造れる。

## (2) 化學反應に依る法 (表面凝結)

$\text{NH}_3$  と  $\text{HCl}$  の瓦斯を夫々空氣で稀釋したものを衝突させて  $\text{NH}_4\text{Cl}$  を<sup>7)</sup> 又  $\text{Zn}$  エチルを窒素で稀釋したものを空氣と衝突させて  $\text{ZnO}$ <sup>8)</sup> の煙を造る等の類もある。

## (3) 燃 燒 法

$\text{Mg}$  リボンや煙草<sup>10)</sup> を燃燒せしめて  $\text{MgO}$ 、煙草の煙を得るのは最簡便な方法であらう。

## (4) 光化學反應に依る法 (體積凝結)

氣體の光化學反應に依つて不揮發性の反應生成物が出来る様なものは始め反應氣體を適當に空氣で稀釋して置いて光を照射することに依つて生成物は aerosol の形になつて来る。Tyndall<sup>11)</sup> は 1869 年既に此方法に依つて硝酸アミールと  $\text{HCl}$  から分散高の比較的高いものを得て居る。又  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  と空氣とからは  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ <sup>12)</sup> の煙が得られる。

## (5) 熱 分 解 法

$\text{Ni}(\text{CO})_4$  を熱分解すると  $\text{Ni}$ <sup>13)</sup> の煙が得られる (恐らくは塵煙)

## II 水膠質と煙との比較

次に煙と水膠質とを安定度の見地から比較して見るのに、

(1) 煙の媒質(空氣)が水に比して密度も粘度も小さいために重力其他の外力の影響を受けやすい。例へば重力に就て言へば、半径  $r$  cm の球體が粘度  $\eta$  なる媒質中を重力に依つて落下する速度  $v$  は Stokes<sup>14)</sup> の法則に依れば  $v = \frac{2}{9} \frac{r^2 g \rho}{\eta}$  であるが (茲に  $\rho$  は球體と媒質との密度の差、 $g$  は重力の加速度)、數値で示せば半径  $0.4 \mu$  の球體は常溫常壓の空中を  $3 \times 10^{-1}$  cm/sec で落下するが、水中では  $3 \times 10^{-3}$  cm/3days. である。即ち煙粒子は水膠質に比して著しく沈降が早い。

(2) 又ブラウン運動の振幅  $A$  は Einstein<sup>15)</sup> と Stokes の式より  $A = \sqrt{\frac{RT}{N 3\pi\eta}}$  (茲に  $t$  は時間、 $N$  はアボガドロ數、 $T$  は絶対溫度で、 $R$  は氣體常數である) であるから、煙粒子の振幅は水中の約 8 倍となり、従つて  $A^2 = 2Dt$  (茲に  $D$  は粒子の擴散係數) から、煙粒子の擴散も亦大となる。依つて煙粒子相互の衝突の回数も、壁に附着する事による消失も水膠質に比して大である。

(3) 水膠質の粒子特に疎水ゾルは水と言ふイオン化媒質夫自身から又は外來のイオンを吸着するか又は其他の原因に依つて系の粒子全體が+とか-とか同一の符號の電荷を持つミセルを造り其外側を反對電荷を持つイオンを引き寄せて所謂電氣二重層に依つて覆はれて居るのが普通であるが、煙の場合には媒質の透電係數が小さいから電氣二重層の如きものはないと考へられる。煙粒子の荷電状態に就ては先に Rudge<sup>16)</sup> は煙粒子は其化學的性質に依り媒質中のイオンを撰擇的に吸着して正負何れか一方に荷電されると言つて居る。又 de Broglie 及 Brigard<sup>17)</sup> に依れば激しい化學反應に依つて生成される煙は正負兩様の粒子があるが、然らざる時は一符

號の粒子のみしか出来ぬと言つて居るが、Whytlaw-Gray<sup>18)</sup>等は煙の荷電粒子の全粒子に對する比を限外顯微鏡で測定して、彼等の煙では總て正負及中性の粒子から成り而も正負粒子が殆んど同數であると言つて居るが、此状態は又凝固を早める重大な因子と成る。又煙に單極靜電氣放電に依つて單一の電荷を持たし得るが、電氣的斥力に依つて安定度が高くなると豫想されるにも關らず、Patterson<sup>19)</sup>等に依ると非常に不安定であると言ふ。此問題に就いて後節で更に論ずる事にする。

従つて又煙には水膠質に於けるが如き解膠の現象はあり得ない。

(4) 然し親水ゾルに於ては水を吸着して膜を造り又疎水ゾルでも保護膠質と結合してあたかも親水ゾルの如くなつたもの又は表面に種々の媒質以外の物質で膜を造るもの等に相等して煙粒子でも媒質の氣體を吸着して氣體層を造つたり又は酸化膜で覆はれたりして居る。例へば眞鍮の鑄造の際出て来る青い煙は  $\text{ZnO}$  に  $\text{SO}_2$  や水蒸氣が吸着されて居るらしく、洗滌装置を平氣で通り抜ける程のものである。斯る状態は一つの安定化因子たるべきものである。

(5) 煙粒子は其構造が水膠質の其と異り一般に疎な集塊である。Whytlaw-Gray 等<sup>20)</sup>は煙粒子の密度と大いさを同時に測定する法を考案したが、其結果は煙の密度は製法に依つて又煙の性質に依つて違ふが大きくて正常の  $\frac{1}{2}$ 、小さくなると  $\frac{1}{10}$  以下である。凝固の進行と共に同じ煙で著しく密度が小さくなつて行く事も觀察されて居る。又形<sup>21)</sup>にしても製法に依つて違ふが例へば火花法で造つた  $\text{ZnO}$  等の煙は鎖狀をなして居り、又或種の有機物では蒸發法で造つて長い針狀となるものもある。是も安定度に影響を及ぼす因子であらう。

以上に依つて煙が水膠質に比して概して非常に不安定である事が首肯されるであらう。

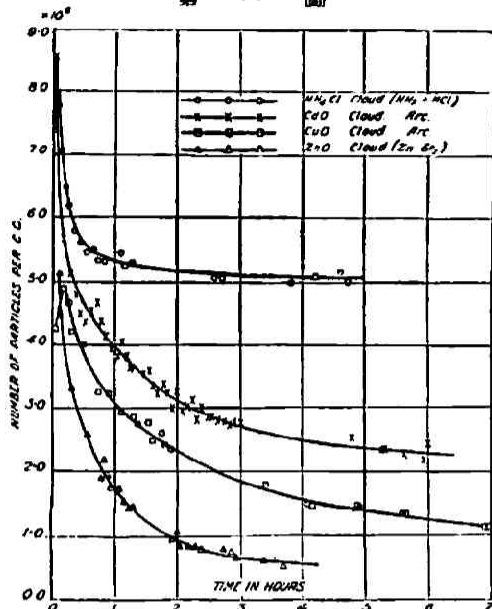
### III 煙の凝固

仍て是より凝固現象を捉へて其實驗方法の沿革を明かにし、其誤差の原因を探求して、其成果を述べ、而して凝固過程を説明するの理論式に就て考察したい。

#### [A] 凝固過程の研究法と其誤差

煙が新しく造られてから時間の経過と共に凝固して行く過程を系統的に研究した最初の人 R. Tolman 等であつて、彼等は  $\text{NH}_4\text{Cl}$  や有機物(沸騰點の比較的高いもの)のチンダル光の強さの變化<sup>22)</sup>と重量濃度<sup>23)</sup>の變化(電氣收塵に依つて煙を沈積させて秤量)とを同時に測定して、彼等の條件では煙粒子の消失は、壁に附著するとか沈積するとかではなしに大部分は直接粒子の衝突に基づく凝固に依るものである事を確めて居る。續いて限外顯微鏡に依つて直接粒子數を數へ、重量濃度の測定(此方法に就ては後に述べる)と相俟つて研究した最初の人 R. Whytlaw-Gray, Speakman 及 Campbell<sup>24)</sup>である。彼等は細隙限外顯微鏡を用ひて始め觀察器の中を下から上に煙を流動せしめて水平方向から觀察した。此結果は煙を光學用硝子上に沈積さして斜方照射法で觀察した結果と同じ程度で、細かい粒子を讀み逃がして居た。次に照射を強くし、レンズをより集光性の大きなものに換へたり等して細い粒子も見える様にした限外顯微鏡を用ひて得た結果は、第一圖に示す様に煙の凝固はゾルの其の様に、三段階に成つて居る。即 (a) 最初の不安定な期間、(b) 後の安定な期間及 (c) 中間の期間とである。所が此曲線よりも反つて初期方法に依る結果の方が Smoluchowski の凝固理論式によく一致するのである。そこで彼等は此顯微鏡の誤差が何處から來るかを考察して其を除去せんとした。(Smoluchowski の理論式に合はないから方法が悪いとは云へないが)然るに Westgren<sup>25)</sup>はゾルを細隙限外顯微

第一圖

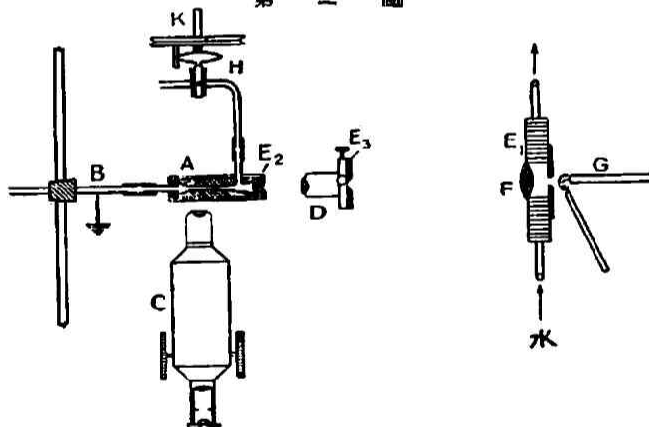


鏡で数へる時の誤差として (1). 大粒子の散乱光に依つて光束外の粒子も光つて見える。其故凝固が進行すればする程此誤差が大きくなる。(2). 大粒子の爆きに依つて小粒子の存在の確認が妨害される。此二つを擧げてゐるが、煙の場合には第一の誤差が優勢で、實測すると見かけの光束は煙の凝固の進行と共に増大する様である。そこでゾルに於けるカーディオイド集光器顯微鏡の觀察器の様に数へんとする深さを光學的でなしに幾何學的に壁で區切るといふ方法を煙に應用して次に述べる如き特別限外顯微鏡を<sup>20)</sup>考案した。

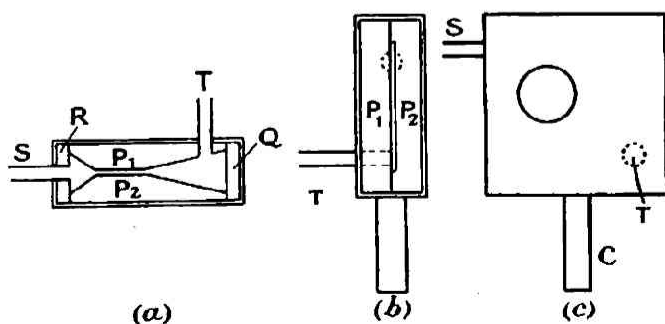
## 特別限外顯微鏡

第二圖に示す様に A は觀察器、B は觀察器と煙室との眞鍮製連結管であつて地絡してある。内部には濡れた吸取紙が著けてあつて煙の通過の際の收塵を防いで居る。C は觀察

第二圖



第三圖



顯微鏡 (對物レンズの焦點距離は 16—50mm.), D は照射對物レンズ (25mm. Holoscopic, N. A.=0.3), E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub> 及 E<sub>3</sub> は細隙, F はレンズ, G は 5 又は 10 アムペアのアーク燈光源である。第三圖は觀察器の細部を示すもので、(a) は觀察器の中央部の水平切斷面圖であつて、(b) は中央の垂直斷面圖であり、(c) は觀察器を横から見た圖である。

觀察器は主として硝子板 P<sub>1</sub> 及 P<sub>2</sub> より成り、兩端を Q 及 R の硝子板で閉ちて居る P<sub>1</sub> と P<sub>2</sub> とは中央では 2mm. 位の間平行であつて、其距離は 0.1 mm. の程度である。

煙は R に固着された眞鍮管 S から入り、觀察器を對角線的に通過して P<sub>1</sub> に固着された眞鍮管 T から出て行く。

観察器は全部が眞鍮の箱に入つて居て取り外し容易で洗滌等も出来る。煙の数を読む時は豫め観察器の平行部分を比較的蒸気壓の少ないメタクシレン、キノリン、メジシレン又グリセリン、パラフィン油等の液で濡らして薄膜を造らして置く。之は壁に衝突して跳ね反つて来る粒子が勘定に入るのを防ぎ、同時に此液体の蒸気が煙粒子に凝結して観察しやすくする爲である。もつともグリセリンやパラフィン油は前者の方のみに役立つ。第二圖に歸つて、定速度モーターに連絡した輪 K を廻轉して之に付いて居る腕で廻轉栓 H を周期的に開閉し、開いてゐる時は煙を入れ換へ、閉ちてゐて観察器内の煙が定常状態に成つた時數を読む、之を60秒間に60回連續して讀みを平均するのである。

此方法の誤差の原因としては、先づ観察器の形の關係上照射用對物レンズの N. A. は小さなものしか使へないから小粒子を見落とす心配があるが、一方有機液体の蒸気が相當見やすくして居るから半径  $5 \times 10^{-6}$  cm の程度の粒子迄は見えるだらうが、照射の少しの變化で可視最小粒子は敏感に變化することは免がれまい。第二に粒子の擴散に依つて數へる前に壁に附着して見落す心配がある。然し其はどうせ小粒子であり而も其10%位であらうから可なり誤差は小さいであらうと言つて居る。

### Green の蒸氣凝結法

煙粒子を數へる方法には又 Green<sup>26)</sup> に依つて考察されたものがある。基礎の原理は Aitken に依つて見出され、Wilson<sup>27)</sup> に依つて大成されたものであるが、煙を水蒸気で飽和さしそれを限外顯微鏡の観察器内で斷熱膨脹さすと煙粒子が核に成つて其上に水滴を結ばしめ、之を寫眞にとり、其陰畫を更に顯微鏡で一定の方形網で限つて數を読むのである。此方法の特徴は、煙粒子自體でなく其上に凝結した水滴を讀むのであるから、讀まれる粒子は始めから相當大きく而も凝固が進行しても餘り大きさは違はないから前述の數を読む時の第一の誤差は除去される。

然し此方法の誤差となるべきものは、煙が始めから不均一であると出来る水滴も大小が出来小滴は蒸気壓が大であるから大きくなり難いために寫眞に寫らない事があり得る。然し之は極初期だけのものである。

此方法は煙粒子が水に濡れない様なものに適用出来ないが、Green も提議して居る様に、パラフィン油の煙には輕パラフィン油を使ふと言ふ様に各々煙に應じた蒸氣を用ひる事に依つて可なり廣く應用され得るものである。

### 重量濃度の測定法

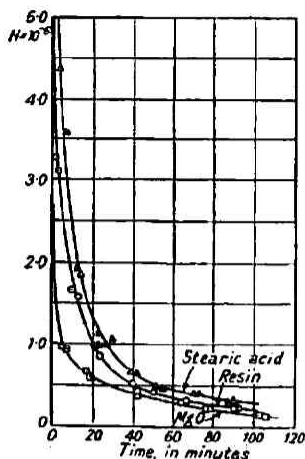
煙の重量濃度を測る方法は前述の電氣收塵法の他に色々あるが、其内最も正確で何れにも使へるのは濾過法であつて、之は一定の體積の煙を適當な濾過器（例へば硝子管の中央邊をくびつて其部分に石棉を充填し其上にコロヂウム膜を張つたもの）で濾し、濾過器の重量増加を微量天秤で秤するのである。普通の煙は  $10 \text{ mgm/m}^3$  の程度であるから  $300 \text{ mgm}$  の濾過器を使ふと  $5 \times 10^{-4} \text{ mgm}$  迄正確であるから、誤差は 1% の程度である。又色の着いた粒子であれば便利な Owens の塵煙數讀器<sup>28)</sup> に依つてやれるし、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ <sup>29)</sup> の煙なら、煙を熱收塵させて水に溶かしネスレル氏試藥で定量する方法もあるが之には負の誤差が作ふことを覺悟せねばならぬ。

### 【B】實驗的成果

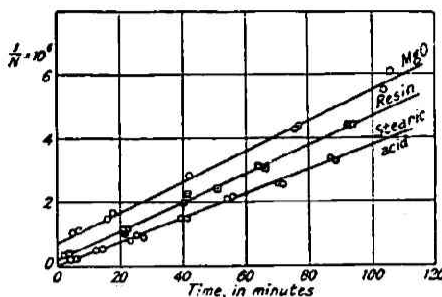
かくて前述の特別限外顯微鏡及蒸氣凝結法に依つて數を読む事に依つて凝固過程を追求した實驗的成果<sup>30)</sup> を掲げて凝固の性質を明かにせん、先づ粒子數の減少の様子は概ね第四圖に示す様な粒子數—時間曲線を與へる。之を單位體積中の粒子數の逆數即ち一粒子の占める平均



第四圖



第五圖



の容積  $\sigma$  (particulate volume) と時間とを坐標軸として表はすと、第五圖の如く直線と成る。依つて之は時間を  $t$  とすると、

$$\sigma = \sigma_0 + Kt$$

に依つて表はさるべきである。 $\sigma_0$  は外挿され

た時間零の時の particulate volume であり、 $K$  は凝固常数である。此式は煙に就ては非常に廣い範圍で適用されるので屢々粒子数が十分の一に成る迄餘り大きなブレ無しに實驗値と一致する。

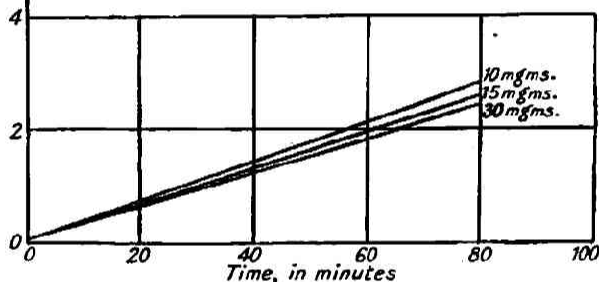
$\sigma_0$  も  $K$  も煙の種類に依つて違ふが、 $\sigma_0$  は外挿された値で殆ん

ど零と考へられるから大した違ひは無いが、 $K$  は同じ煙でも色々條件に依つて異なるので先づ

再生し得る煙を取つて重量濃度の影響を見ると例へばステアリン酸の煙では第六圖の様に成つて明かに重量濃度の大きなもの程即ち始め出来る粒子の大きい煙程凝固が遅いことが分る。 $\text{NH}_4\text{Cl}$  の煙では  $1\text{mgm}-60\text{mgm/m}^3$  の廣い範圍ででも此關係が成立して居るのである。此點粒子の

$\frac{1}{N} \times 10^6$

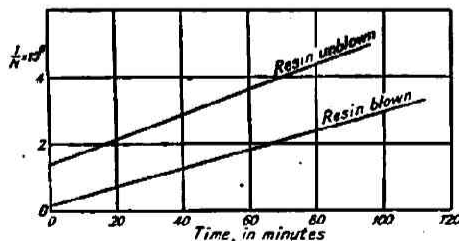
第六圖



大いさによつて凝固速度の變らない水膠質の場合と大いに趣きを異にして居るのである。

次に煙が均一であるのとなひのとで如何違ふかと言ふと例へば樹脂の煙を造る時、煙の製法の蒸發法の項で述べた通りにすれば均一なもの出来るが、圓筒無しに boat だけで空氣氣流中で熱すると不均一な煙となるが、均一な煙の凝固速度は第七圖に示す様に不均一なものより小である。此他に凝固速度に影響を及ぼす因子には煙粒子の形がある。既に水膠質との比較の

第七圖



項に於て述べた通り、煙の製法中火花法で出来る  $\text{ZnO}$  等の煙は鎖狀をなしてゐるが非常に不安定であるのは形が衝突回数を大ならしめてゐる事に主として基因するらしい。又ベンゼン・アゾ・ペーター・ナフトールの煙は針狀結晶をしてゐるが、其凝固速度は非常に早いことが實測されてゐる。又煙を造る物質の差も凝固速度に影響がある。化學的に似てゐるものは矢張り似たりよつたりの凝固

速度を示すが、非常に異なるものは又凝固の模様が違ふ事が極小數の例で實測されてゐる。物質に依つて煙とする時の製法が限定されて居るから同じ製法で出来た煙で餘り廣く比較する事は出来なからうし又今の所此差が何を表はすかは明かにされてない。凝固速度に及ぼす電荷の影

煙に就ては後節に譲る。

以上に依つて凝固過程の實驗的研究の重要な部分を抽出した積りであるが、次には凝固が如何にして起るか、水膠質に於ける急速又は緩徐凝固の何れに依るものであらうかといふ問題即ち  $\sigma = \sigma_0 + Kt$  なる直線關係を説明するため如何なる假設を必要とするか又  $K$  の計算が如何にして爲し得るやの問題に移らう。

### 【C】煙の凝固理論

煙の凝固理論に就ては、先づ煙粒子を電氣的中性なりとして水膠質に於ける Smoluchowski<sup>(20)</sup> の理論を煙に合ふ様に改修した Patterson<sup>(21)</sup> の理論がある。又別の立場より W. R. Harper<sup>(22)</sup> も理論を立て、居る。更に電荷の安定度に及ぼす影響を取り扱つたものには N. Fuchs<sup>(23)</sup> のものがあり、又之は煙ではないが霧や雲に就ての A. Wigand 及 E. Frankenberger<sup>(24)</sup> の論文も參考となるであらう。

#### 【I】Patterson の理論

此理論は前述の如く Smoluchowski の理論の改修されたものであるから、蛇足ながら先づ Smoluchowski の理論を簡単に述べて、煙に合ふ様にするため如何なる變更を必要とするかを明かにしよう。

#### Smoluchowski の理論

Smoluchowski の理論は、多數の粒子が共に比して非常に大きい空間に分散されて居る系を考へる。そして溶媒中に於ける溶質と同じく粒子の濃度を考へる。而して粒子は作用半径が  $S$  なる球體であると考へて其表面に於ける粒子濃度が常に零に保たれて居る即ち其表面に接觸した粒子は其と融合又は附著して一體になる。そして此表面と媒質内との間に濃度勾配が起る。之に擴散の理論を適用して此球面にくつつく事に依る粒子除去の早さを計算し、更に之を系全體の粒子が中心となると考へて系全體の粒子數の減少の早さを計算して居るのである。

今單位體積中の粒子數を  $n$ 、衝突二粒子の擴散係數の和を  $D$  とすると、半径  $S$  の球面に依つて單位時間に除去される粒子數は、 $4\pi D S n$  ..... (1)

であるから、系全體としての粒子數の減少は、

$$\frac{1}{2} \cdot 4\pi D \cdot S n^2 = 2\pi D S n^2$$

である。従つて、

$$\frac{-dn}{dt} = 2\pi D S n^2 \dots\dots\dots (2)$$

一般に粒子の大きさが異り衝突二粒子の作用半径が  $S_1$  及  $S_2$  であり従つて擴散係數も夫々  $D_1$  及  $D_2$  であると、

$$(2) \text{式は} \quad \frac{-dn}{dt} = \pi(D_1 + D_2)(S_1 + S_2)n^2 \dots\dots\dots (3)$$

となる。然るに Einstein<sup>(15)</sup> に依れば、

$$D = \frac{RT}{N} \cdot B \dots\dots\dots (4)$$

此處の  $D$  は粒子個々の擴散係數である。

又 Stokes<sup>(14)</sup> の法則に依れば、

$$B = \frac{1}{6\pi\eta r} \dots\dots\dots (5)$$

であるから、

$$D_1 + D_2 = \frac{RT}{6\pi\eta N} \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \dots\dots\dots (6)$$



従つて,

$$\frac{-dn}{dt} = \frac{RT}{6\eta N} \cdot \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \cdot (S_1 + S_2) \dots\dots\dots (7)$$

である。茲に  $R$  は氣體常數,  $T$  は絶對溫度,  $N$  はアボガドロの常數,  $\eta$  は系の粘度,  $r$  は粒子の眞の半徑であり,  $B$  は移動度である。作用半徑は眞の半徑に比例するものとす。即  $S_1 = sr_1$ ,  $S_2 = sr_2$  とすると,

$$\frac{-dn}{dt} = \frac{RT}{6\eta N} \frac{(r_1 + r_2)^2}{r_1 r_2} \cdot n^2 \dots\dots\dots (8)$$

ゾルが均一であれば, 即  $r_1 = r_2 = \dots\dots\dots$  であると,

$$\frac{-dn}{dt} = \frac{2}{3} \frac{RTs}{\eta N} \cdot n^2 \dots\dots\dots (9)$$

積分して,

$$\frac{1}{n} - \frac{1}{n_0} = \frac{2}{3} \frac{RTs}{\eta N} \cdot t$$

書き代へて,

$$\sigma - \sigma_0 = \frac{2RTs}{3\eta N} \cdot t \dots\dots\dots (10)$$

を得る。(10)式に於て  $\frac{2}{3} \frac{RTs}{\eta N}$  は凝固常數であつて, 此式よりゾルの凝固速度は粒子の大きさに依つて影響を受けない事が分る。

#### Patterson の理論<sup>31)</sup>

彼の理論は Smoluchowski の理論を煙に適合する様に修正した迄であつて, 以下 Smoluchowski の理論を参照しながらその相違點を指摘しつつ大略を述べんに, (4) 式迄は全然同じである。然るに Stokes の法則に依る(5)式は, 粒子の半徑が平均自由行路よりも大きい系に於て成立すべきものであつて, 煙の場合は粒子の半徑と平均自由行路とは共に  $10^{-5}\text{cm}$  の程度であるから, Connigam の方程式<sup>32)</sup>を適用して(5)式の代りに,

$$B = \frac{1 + A \frac{1}{r}}{6\pi\eta r} \dots\dots\dots (5)'$$

と修正するのである。茲に  $A$  は或る特定の條件の下に於て常數であり, Millikan<sup>33)</sup> に依れば約0.9である。 $l$  は煙粒子の平均自由行路である。従つて前の(6)式は

$$D_1 + D_2 = \frac{RT}{6\pi\eta N} \cdot \left( \frac{1 + A \frac{l}{r_1}}{r_1} + \frac{1 + A \frac{l}{r_2}}{r_2} \right) \dots\dots\dots (6)'$$

となり, 煙が均一であると,

$$D_1 + D_2 = \frac{RT}{3\pi\eta N} \left( \frac{1 + A \frac{l}{r}}{r} \right) \dots\dots\dots (6)''$$

であるから,

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{2RTs}{3\eta N} \left( 1 + A \frac{l}{r} \right) n^2 \dots\dots\dots (7)'$$

となる。式中  $r$  が入つて居るから此儘積分出来ない。今  $M$  を煙の重量濃度  $\left[ \frac{\text{g}}{\text{立方厘米}} \right]$  とし,  $\rho$  を粒子の密度とすると,

$$\frac{4}{3} \pi r^3 \rho = \frac{M \cdot 10^{-6}}{n}$$

であるから,

$$r = \left( \frac{3M \cdot 10^{-6}}{4\pi\rho n} \right)^{\frac{1}{3}} = \left( \frac{3M \cdot 10^{-6}}{4\pi\rho} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot n^{-\frac{1}{3}}$$

此  $r$  の値を(7)' 式に代入して,

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{2}{3} \frac{RTs}{\eta N} \left[ 1 + \frac{A n^{\frac{1}{3}}}{\left( \frac{3M \cdot 10^{-6}}{4\pi\rho} \right)^{\frac{1}{3}}} \right] \cdot n^2$$

簡単の爲め、

$$\frac{2RTs}{3\eta N} = K, \quad \frac{Al}{\left(\frac{3M \cdot 10^{-6}}{4\pi\rho}\right)^{\frac{1}{3}}} = C$$

と置くと、

$$-\frac{dn}{dt} = K(n^{\frac{1}{3}} + Cn^{\frac{2}{3}})$$

$$\text{積分して} \quad \frac{1}{3}\left(\frac{1}{n} - \frac{1}{n_0}\right) - \frac{C}{2}\left(\frac{1}{n^{\frac{2}{3}}} - \frac{1}{n_0^{\frac{2}{3}}}\right) + C^2\left(\frac{1}{n^{\frac{1}{3}}} - \frac{1}{n_0^{\frac{1}{3}}}\right) - C^3 \log e \frac{n_0^{\frac{1}{3}}(1+Cn_0^{\frac{1}{3}})}{n^{\frac{1}{3}}(1+Cn^{\frac{1}{3}})} = \frac{K}{3}t$$

$$\text{書き代へて、} \quad \frac{1}{3}(\sigma - \sigma_0) - \frac{C}{2}(\sigma^{\frac{2}{3}} - \sigma_0^{\frac{2}{3}}) + C^2(\sigma^{\frac{1}{3}} - \sigma_0^{\frac{1}{3}}) - C^3 \log e \frac{\sigma_0^{\frac{1}{3}} + C}{\sigma^{\frac{1}{3}} + C} = \frac{K}{3}t \dots\dots\dots (10)$$

を得る。此式は煙の凝固過程に對する particulate volume 一時間の曲線を與へるものであるが、一般に直線ではない。其曲率はさほど大きくはないが兎に角直線でない。C が大きくなれば成る程曲率が大となる。又 C = 0 の時は直線となり Smolnchowski の式に一致する。以上が Patterson の理論であるが、此理論が彼等の實驗値と如何に一致してゐるかを次に述べやう。

#### Patterson の煙の凝固理論と實驗値との比較

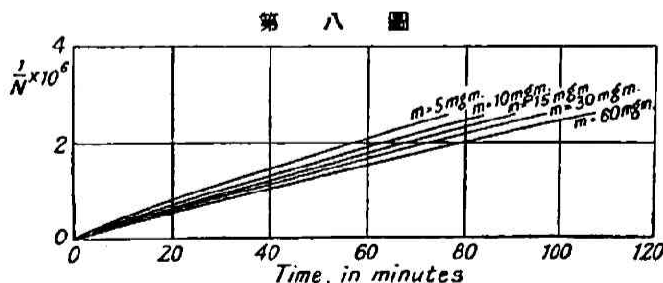
今(10)式を吟味するのには、 $K = \frac{2RTs}{3\eta N}$  で、T の函数であるが、室温の範圍内では變化が少いから K の値は煙に就いては普遍的であり、從つて一先づ凝固速度に影響の無いものと考へて置く。而して其數値は例へば 27°C の時は、T = 293, s = 2, R = 8.3 × 10<sup>-7</sup>, η = 182 × 10<sup>-4</sup>, N = 6.1 × 10<sup>23</sup> とすると、1.75 × 10<sup>-8</sup>  $\frac{\text{cm}^3}{\text{min}}$  である。然るに C は前述の如く、 $\frac{Al}{\left(\frac{3M \cdot 10^{-6}}{4\pi\rho}\right)^{\frac{1}{3}}}$

であるが、Al = 9 × 10<sup>-6</sup> であり、m を重量濃度  $\left[\frac{\text{mgm}}{\text{m}^3}\right]$  とすると、

$$C = 1.45 \times 10^{-7} \frac{\rho^{\frac{1}{3}}}{m^{\frac{1}{3}}} \dots\dots\dots (11)$$

となる。されば C は重量濃度が小さい程又密度が大きい程大きくなり、從つて凝固曲線の直線よりのづれが大となるべきことを示すのである。

今此式で例へばステアリン酸の煙に就て  $\sigma_0 = 0$ , ρ を通常の密度とし (之は前述の如くほんとうはいけない)、種々の重量濃度の煙の凝固曲線を計算から書いて見ると第八圖の如く殆んど直線になつて、重量濃度の



小さいものは僅に直線よりづれて居る。そして此曲線は煙の製法(4)で造られた非常に均一でも再生出来るステアリン酸の煙の實驗値が甚く曲線と良く一致する。又樹脂、NH<sub>4</sub>Cl 等の煙に就ても同様

な關係が得られる。然し屢々實驗値の方が理論の示すよりも 5—10% 早く凝固する。其は系が始めから不均一であつたか又は始めは均一であつても凝固の進行と共に増大する不均一さの爲であると考へられる。凝固の進行に伴ふ系の不均一さの爲めの凝固速度のづれは Smolnchowski の理論と同様この理論でも取扱つてない又出来難い相談であるが此不均一さが凝固を

早める程度を極く大さつばに見當が付けられる。夫には(6)'式を(3)式に代入すれば、

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{RTs}{6\eta N} (r_1 + r_2) \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \left( 1 + \frac{Al}{r} \right) = \frac{RTs}{6\eta N} \frac{(r_1 + r_2)^2}{r_1 r_2} \cdot \left( 1 + \frac{Al}{r} \right) \dots (12)$$

茲で  $r_1, r_2$  共に比較的大きくて  $A \frac{1}{r_1}, A \frac{1}{r_2}$  共に小さくて殆んど等しいと假定し共に  $\frac{Al}{r}$  と置いてある。式中  $\frac{(r_1 + r_2)^2}{r_1 r_2}$  は、系が均一である時即ち  $r_1 = r_2$  の時は最小値4と成るが、不均一になればなる程即ち  $r_1$  と  $r_2$  との差が大きくなればなる程此値は大きくなる。つまり大きさの違ふ粒子間の衝突の方が等大粒子間の衝突より一層起り易い又不均一な系は均一な系よりも凝固するのが早いと言ふことになる。又此式では粒子が比較的大きい場合に就て考へてゐるが粒子が小になればなる程  $\frac{Al}{r}$  の項が大きくなつて来る。即ち凝固が早くなるのであつて、微細な  $10^{-7}$  cm 程度の煙粒子の不安定さを證明するものである。

以上の如く Patterson の理論は實驗値とよく一致するのである。然し水膠質の場合にも Smoluchowski の理論が絶対的のものではなくて、理論よりも早いのも遅いのもあつて寧ろ一致する時の方が偶然である。彼の Tourila<sup>47)</sup> の金ゾルに於けるが如くよく理論と一致したのは斯くの如き場合であつて、この一致したと言ふ事が被験系の粒子が此理論の基礎の假設即ち粒子は始めは勿論凝固が進行しても球體たるを失はないと言ふ事を満足して居ると言ふ證據にはならぬ。實際 Tourila のゾルの粒子も球體でなかつた事が證明<sup>48)</sup>されて居るのであるから此煙の場合でも被験粒子が球狀であつたかどうか分らぬ。Patterson 等は球狀に近いと思へる煙だけに就いて實驗して居るのであるが、嚴密なる直接的證明がない。従つて此實驗が理論の正しさを證據立てゝ居るとは言へない。然し此理論は水膠質に於ける Smoluchowski の理論の如く、煙の凝固現象を眞に了解する爲の一つの指針と成るであらう。

## 【II】 W. R. Harper の理論

然るに W. R. Harper<sup>49)</sup> は Smoluchowski や Patterson の理論に反對して、熱的擴亂に依るブラウン運動の見地から煙粒子の衝突回数を計算して居る。是は先に J. J. Thomson<sup>50)</sup> がイオンの結合の理論を此熱的擴亂のみから出して居るのを Harper<sup>49)</sup> が相互引力の補正因子を加へて擴張したものを更に煙やゾルに適用し得る様にしたものである。彼の主張する所は、ブラウン運動の理論は擴散の現象をよく説き盡せるが、統計的な擴散の理論はブラウン運動の細部を説明出来ない。Smoluchowski の理論では衝突した粒子は全部くつついて終ふと言ふ假定から出發して居るから、此様な凝固様式のものには問題はないが衝突しても其一部だけしか結合を起さない様な凝固にも同じ基礎式で唯一つの係数を乗するだけで理論を立てゝ居るが斯る場合には濃度勾配と言ふ事が無意味になる。然るにブラウン運動に依る衝突は濃度勾配が無くとも起る。依つて此方面から衝突回数を計算する方がよいと言ふ様である。然し之には實驗が伴つて居らぬ。

## 【III】 凝固速度に及ぼす電荷の影響

次に煙粒子の電荷が如何に凝固速度に影響を及ぼすかを調べて見るのに、之に關しては未だ決定的な實驗がなく、唯理論式が提出されて居るに過ぎない。先づ常識的に見て一符號のみに荷電されて居ることが安定化因子となると考へられる。前述の Harper の理論には電荷による補正がしてある。又之は煙ではないが Wigand 及 Frankenberger<sup>51)</sup> は霧や雲の電荷による安定度を論じて、粒子を運動論の法則に従ふ巨大な瓦斯分子と考へ而して同符號の電荷を持つもの

として、粒子相互の接觸に際して相對運動エネルギーに打勝つて融合等を起さない爲に必要な限界電荷 (Grenzladung) の平靜な空中及種々の氣流中での値を計算して居る。

然し同符號の電荷は常に安定化因子となるかと言へば必ずしもそうではなさそうである。例へば Patterson<sup>19)</sup> 等は煙を單極靜電放電に依つて一符號にのみ荷電されたと見られるものが期待に反して非常に不安定であると言つて居るが、此原因の一つとしては彼等は粒子の大きさに大差があるか又は同じ符號の電荷でも大差があれば感應に依つて斥力が引力に變化して凝固を早める爲だと言つて居る。又一符號に荷電した煙も Jander 及 Winkel<sup>12)</sup> の報告して居る  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の煙の様に、放置すれば荷電粒子が正負殆んど同數となる。又 Whytlaw-Gray 等の煙の電荷の測定結果では總て荷電粒子は正負殆んど同數である事から見て、斯る状態が煙として最も普通の状態なのであらう。されば此状態の凝固速度式も當然考慮されねばならぬ。

かくて Fuchs<sup>20)</sup> は Smoluchowski の凝固理論と同じ假定から出發して、電荷が單一符號の場合及正負共存する場合の凝固速度式を提出して居る。式は省略するが結局前者の場合は普通電荷が安定化因子となつて凝固を遅らす、電荷が非常に違つて 1:12 の粒子間では反對に感應に依つて凝固を促進する。而して後者の場合には反對に常に凝固を早めると言ふ結果に成つて居る。

## 結 尾

以上述べた所に依つて、煙の製法及煙の安定度に關する問題を大略紹介した積りであるが、此の方面研究は斯くの如く未だ物足らぬものである。媒質も殆んど空氣に限られ又常溫常壓の場合のみである、分散度にしても、煙の生成後數分後に確認される粒子の大きさは半徑が  $10^{-5}\text{cm}$  の程度である。されば今後は媒質並に分散質の種類、壓力、溫度及電荷等の安定度に及ぼす影響の實驗的闡明に、安定度高く分散度の高い煙の生成の實現に、更に進んで系の安定度の本性の究明に向つて研究されるべきであらう。(昭和九年十一月二十七日)

## 文 獻

- |  |  |
|--|--|
| 1) Gibbs, W. E., "Clouds & Smokes." 英國 Churchill 社版(1924).                             | (1933).  |
| Gibbs, W. E., "Aerosols." [Alexander, "Colloid Chemistry." Vol. I. p. 393—419 (1926)]. | 10) 能登久, 應用物理, 3, 283 (昭和九年).  |
| 2) Leeds 大學教授.   | 11) Tyndall, Phil. Mag., [4] 37, 384 (1869).                                 |
| 3) Whytlaw-Gray, R. & Patterson, H. S. "Smoke." 英國 Arnold 社版(1932).                    | 12) Winkel, A. & Jander, G. Kolloid-Z., 63, 5 (1933).                        |
| 4) Ehrenhaft, F., Sitz. Akad. Wiss. Mathem.-nat. Kl. Wien., 119, 830 (1910).           | 13) Gibbs, W. E., Trans. Farad. Soc., 26, 656 (1930).                        |
| 5) Brit. Assoc. 4th. Report on Colloid Chemistry. (1922).                              | 14) Stokes, Mathematical & Physical papers, 3, 1 (1901).                     |
| 6) Zsigmondy, R., "Kolloid chemie" p. 33 (1918).                                       | 15) Einstein, Ann. Physik., 17, 549 (1905).                                  |
| 7) Sekera, F., Kolloid-Z., 31, 148 (1922).   | 16) Rudge, Phil. Mag., [6] 23, 852 (1912); 25, 481—494 (1913).               |
| 8) Patterson & Cawood, Proc. Roy. Soc. [A], 136, 538 (1932).                           | 17) de Broglie & Brizard, Compt. rend., 148, 1457 (1909); 149, 923 (1909).   |
| 9) Winkel, A. & Jander, G., Kolloid-Z., 65, 290  | 18) Patterson, Whytlaw. Gray & Cawood, Proc. Roy. Soc. [A], 124, 523 (1929). |
|  | 19) Patterson & Cawood, Nature, 128, 150 (1931).                             |

## 32 (紹介)

## (小野) Aerosol

- 20) Patterson & Whytlaw-Gray, Proc. Roy. Soc. [A], 113, 302 (1926).  
 21) Tolman, R. & others, J. Am. Chem. Soc., 41, 297, 575 & 579 (1919).  
 22) Tolman, R. & others, J. Am. Chem. Soc., 41, 587 (1919).  
 23) Whytlaw-Gray, Speakman & Campbell, Proc. Roy. Soc. [A], 102, 601 (1923).  
 24) Westgren, Arkiv. Matem. Astron. Fys., 11, No. 8 (1918).  
 25) Patterson, Whytlaw-Gray & Cawood, *ibid.* [A] 124, 502 (1929);  
 Nonhebel, G., Colvin, J., Patterson & Whytlaw-Gray, Proc. Roy. Soc. [A], 116, 540 (1927).  
 26) Green, Phil. Mag., [7] 4, 1046 (1927).  
 27) Wilson, C. T.R., Proc. Roy. Soc. [A], 87, 277 (1912).  
 28) Owens, Proc. Roy. Soc. [A], 101, 18 (1922).  
 29) Patterson, Whytlaw-Gray & Cawood, Proc. Roy. Soc. [A], 124, 502 (1929); "Smoke" p. 52-6  
 30) Smoluchowski, Z. physik. Chem. [A], 29, 129 (1918).  
 31) Patterson, Phil. Mag., [7] 13, 523 (1932); "Smoke" p. 62-72.  
 32) Harper, W. R., Trans. Farad. Soc., 30, 636 (1934).  
 33) Fuchs, N., Z. Physik., 89, 736 (1934).  
 34) Wigand, A. & Frankenberger, E., Physik. Z., 31, 204 (1930).  
 35) Connigam, Proc. Roy. Soc. [A], 83, 357 (1910).  
 36) Millikan, Phys. Rev., 22, 1 (1923).  
 37) Tourila, Kolloid-Beih., 22, 192 (1926).  
 38) Freundlich, H., "Colloid & Capillary Chemistry," p. 409 (1926).  
 39) Thomson, J. J., Phil. Mag., 47, 337 (1924).  
 40) Harper, W. R., Proc. Phil. Soc. Cambridge, 28, 219 (1932).